

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-132608

(43)Date of publication of application : 25.05.1989

(51)Int.Cl.

C08F210/02  
C08F 4/64

(21)Application number : 62-290485

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 19.11.1987

(72)Inventor : YAMADA YASUSHI  
UEDA TAKASHI

## (54) ETHYLENE COPOLYMER WAX AND ITS USE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title wax excellent in heat stability, and a capability of dispersing a pigment or a filler, by copolymerizing ethylene with propylene and a 4W10C  $\alpha$ -olefin in the presence of a specified catalyst and hydrogen.

CONSTITUTION: 84W98mol% ethylene is copolymerized with 1W10mol% propylene and 1W10mol% 4W10C $\alpha$ -olefin at 100° C or above in the presence of a catalyst comprising an Mg compound-activated highly active Ti catalyst component and an organoaluminum compound of a halogen/aluminum atomic ratio of 1W2 and hydrogen in a hydrogen/ethylene molar ratio of 0.1W10 to obtain an ethylene copolymer wax of an intrinsic viscosity of 0.06W0.45dl/g, a content of double bonds per 1000 carbon atoms of 0.7 or below, an average of the numbers of methylene units of polymer chains each composed of at least seven methylene units of 56 or below, a density of 0.86W0.94g/cm<sup>3</sup> and a softening point  $\leq 122^\circ$  C. 100 pts.wt. this wax is kneaded with 20W40 pts.wt. pigment or filler at a temperature lower than the m.p. of the wax, solidified by cooling and ground to 20W200-mesh particles to obtain a color base.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-132608

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 08 F 210/02  
4/64

識別記号  
MJF  
101

庁内整理番号  
8319-4J

⑭ 公開 平成1年(1989)5月25日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 エチレン系共重合体ワックスおよびその用途

⑯ 特 願 昭62-290485

⑰ 出 願 昭62(1987)11月19日

⑱ 発 明 者 山 田 康 史 山口県玖珂郡和木町和木2丁目4番9号

⑲ 発 明 者 上 田 孝 山口県岩国市室の木町1丁目2番3号

⑳ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

明 細 書

1 発明の名称

エチレン系共重合体ワックスおよびその用途

2 特許請求の範囲

(1) エチレンに由来する繰返し単位(a)84ないし98モル%の範囲、プロピレンに由来する繰返し単位(b)1ないし10モル%の範囲および炭素数4ないし10の $\alpha$ -オレフィンに由来する繰返し単位(c)1ないし10モル%の範囲(a)、(b)および(c)の合計は100モル%)からなり、

(A) 極限粘度が0.06ないし0.45 dl/gの範囲、

(B) 1000炭素原子当りの二重結合が0.7個以下、

(C) 重合体鎖におけるノチレン連鎖数が7以上であるノチレン連鎖の平均ノチレン連鎖数が56以下、

(D) 密度が0.86ないし0.94 g/cm<sup>3</sup>、そして

(E) 軟化点が122℃以下

の特性を有することを特徴とするエチレン系共重合体ワックス、

(2) エチレンに由来する繰返し単位(a)84ないし98モル%の範囲、プロピレンに由来する繰返し単位(b)1ないし10モル%の範囲および炭素数4ないし10の $\alpha$ -オレフィンに由来する繰返し単位(c)1ないし10モル%の範囲(a)、(b)および(c)の合計は100モル%)からなり、

(A) 極限粘度が0.06ないし0.45 dl/gの範囲、

(B) 1000炭素原子当りの二重結合が0.7個以下、

(C) 重合体鎖におけるノチレン連鎖数が7以上であるノチレン連鎖の平均ノチレン連鎖数が56以下、

(D) 密度が0.86ないし0.94 g/cm<sup>3</sup>、そして

(E) 軟化点が122℃以下

の特性を有することを特徴とするエチレン系共重合体ワックスを有効成分として含有する顔料用も

しくは充てん剤用分散剤。

### 3 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、高分子材料、例えば天然もしくは合成樹脂類などに顔料ないし充てん剤もしくは類似物の如き該高分子材料に實質的に溶解せずに分散せしめられるものの分散剤として、優れた適性を示すことのできるエチレン系共重合体ワックスおよびその利用に関する。

#### 〔従来の技術〕

高分子材料に、顔料乃至充てん剤もしくは類似物の如き高分子材料に實質的に溶解せずに分散せしめられる添加剤(以下、顔料と総称することがある)を配合する際に、顔料を該材料中に均一に配合する目的で分散剤が利用されることが屢々である。例えば、合成樹脂類を顔料で着色する際、不都合な着色ムラを生じないように顔料を合成樹脂類中に均一分散せしめる必要がある。このような目的で、たとえば、予め顔料と分散剤とのマスターバッチを作っておき、合成樹脂類に配合する

際、溶融しにくい作業性に劣り、同時に比較的多くのエネルギーが必要となるという改善すべき問題点が残されていた。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

前記の問題を解決するため、鋭意検討した結果、本発明等は、エチレン、プロピレンおよび炭素数4ないし10の $\alpha$ -オレフィンに由来する繰返し単位を有する特定のエチレン系共重合体ワックスが有効であることを見出し本発明を完成することができた。

すなわち、本発明は、エチレンに由来する繰返し単位(a)84ないし98モル%の範囲、プロピレンに由来する繰返し単位(b)1ないし10モル%の範囲および炭素数4ないし10の $\alpha$ -オレフィンに由来する繰返し単位(c)1ないし10モル%の範囲((a)、(b)および(c)の合計は100モル%)からなり、

(A) 極限粘度が0.06ないし0.45 dl/gの範囲、

(B) 1000炭素原子当りの二重結合が0.7個以下、

手段が知られている。

このような際に利用される分散剤として、各種のワックス類が市販され利用されている。このような市販ワックスとしては合成品も知られており、例えば高圧法ポリエチレンの熱分解で得たワックスや高圧でエチレンをラジカル重合して得た高圧法重合ポリエチレンワックス、更には、エチレン又はエチレンとプロピレン、1-ブテンなどの $\alpha$ -オレフィンとをチーグラ型触媒を用いて低圧重合することにより得たワックスのようなエチレン系ワックスが多用されている。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

これらのワックスの中では、例えば特開昭57-3805号公報に開示されているエチレン系共重合ワックス類が、顔料の分散能では熱分解型ポリエチレンワックスに匹敵する性能を有し、かつ熱安定性にも優れたものとして知られている。しかし、該エチレン系共重合ワックス類は軟化点が熱分解型ポリエチレンワックスに比べ高く、例えばロール、ミキサーなどの手段で顔料と混練する

(C) 重合体鎖におけるメチレン連続数が7以上であるメチレン連続の平均メチレン連続数が56以下、

(D) 密度が0.86ないし0.94 g/cm<sup>3</sup>、そして

(E) 軟化点が122℃以下

の特性を有することを特徴とするエチレン系共重合体ワックスを第一の発明の要旨とし、該エチレン系共重合体ワックスを有効成分として含有する顔料用もしくは充てん剤用分散剤を第二の発明の要旨とする。

なお、特開昭56-30412、同59-164206、同59-210905の各号公報にはエチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合体ワックスが一般的に示されているが、本発明のような特定組成、特定性状を併有する共重合体ワックスについては開示されていない。

#### 〔本発明のエチレン系共重合体ワックス〕

本発明のエチレン系共重合体ワックスは、エチレン、プロピレンおよび炭素数4ないし10の

α-オレフィンに由来する繰返し単位(a)、(b)および(c)が前記の範囲にあることが必要であり、(a)88ないし96モル%、(b)3ないし7モル%、(c)2ないし7モル%の各範囲(a)、(b)および(c)の合計は100モル%)にあることが好ましい。

該(a)が上記範囲を離れて多すぎると顔料分散性が悪くなり、また少なすぎるとブロッキングを発生するようになり、作業性が悪くなる。また該(b)が上記範囲よりも多くなると同じくブロッキングを発生するようになり、逆に少なくなると軟化点が高くなり、作業性が低下するようになる。また該(c)が上記範囲よりも多くなるとブロッキングが発生し逆に少なくなると、顔料分散性に劣るようになる。なお、(a)、(b)および(c)の含有量は赤外線吸収スペクトルによつて決定することができる。

本発明のエチレン系共重合体ワックスは、(A)極限粘度が0.06ないし0.45 dl/g、好ましくは0.1ないし0.4 dl/gの範囲である。極限粘度が上記範囲を離れて小さすぎても大きすぎても顔料分散性が悪化する。なお、本発明において、

である。該平均ノチレン連鎖数が、上記上限を超えて大きいワックスは多数のポリエチレンブロックを有することを意味し、顔料分散性に劣る。

尚、本発明において、平均ノチレン連鎖数は、ノチレン連鎖数が7以上であるノチレン連鎖の数を<sup>13</sup>C核磁気共鳴スペクトル図から算出する。すなわち、下記構造のエチレン共重合ワックスにおいては、



(RはC<sub>1</sub>以上の分岐)

α炭素のシグナルの面積 $S_\alpha$ とδ炭素のシグナルの面積 $S_\delta$ から、ノチレン連鎖数が7以上であるノチレン連鎖の平均ノチレン連鎖数は、 $\frac{S_\delta}{S_\alpha} \times 2 + 6$ なる式により求められる。

本発明のエチレン系共重合体ワックスは、(B)密度が0.86~0.94 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは約0.89~約0.93 g/cm<sup>3</sup>である。密度が上記上限を超えて高すぎるワックスは顔料分散性が劣り、

極限粘度は135℃のデカリン中で測定される値である。

本発明のエチレン系共重合体ワックスは、

(C)1000炭素原子当りの二重結合が0.7個以下、好ましくは0.5個以下である。二重結合が上記上限をこえて大きすぎるワックスは耐熱性が悪化するようになる。

なお、本発明において、1000炭素原子当りの二重結合は、以下のようにして決定される。圧縮成型機により成形した試料フィルム(膜厚50~100μm)のIRスペクトルより末端ビニル(910 cm<sup>-1</sup>)、トランスビニル(965 cm<sup>-1</sup>)、ビニリデン(880 cm<sup>-1</sup>)の吸収強度と膜厚からそれぞれに求められた吸光度からそれぞれの検量線により1000炭素原子あたりの二重結合量とし、その合計量として求められる。

本発明のエチレン系共重合体ワックスは、(D)重合体鎖におけるノチレン連鎖数が7以上であるノチレン連鎖の平均ノチレン連鎖数が56以下、好ましくは約50以下である。例えば20~56程度

また、上記上限を超えて低すぎるワックスは、ブロッキングの欠陥があり作業性が悪く不適当である。

尚、本発明において、密度はASTM D-1505に準拠した密度勾配管法により測定した。

本発明のエチレン系共重合体ワックスは、(E)軟化点(JIS K2207の方法で測定)が122℃以下、好ましくは120℃以下である。該上限を超えて高すぎる軟化点をもつワックスは、顔料を溶融混練する際の作業性に劣り、その際に多くのエネルギーを要するようになる。

本発明において、エチレン、プロピレンと共重合せしめる炭素数4ないし10のα-オレフィンの例としては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、3-ノル-1-ペンテン、4-ノル-1-ペンテン、5-ノル-1-ヘキセン、6-ノル-1-ヘプテンなどを例示することができる。とくに、炭素数5ないし10のα-オレフィン、中でも分岐を有するα-オレフ

インであることが好ましい。

#### 〔製法〕

本発明のエチレン系共重合体ワックスは、例えば(a)マグネシウム化合物で活性化された高活性チタン触媒成分、(b)ハロゲン/Al(原子比)が1ないし2、好ましくは1.05ないし1.4の有機アルミニウム化合物とから形成される触媒の存在下、エチレン、プロピレンおよび炭素数4ないし10の $\alpha$ -オレフィンを、水素の共存下、100℃以上の温度で共重合することによって得ることができる。

高活性チタン触媒成分(a)は、マグネシウム化合物の使用により高活性化されたチタン触媒成分であつて、予め使用に先立ってマグネシウム化合物とチタン化合物を作用させておくか、又は重合系でマグネシウム化合物とチタン化合物を接触させて高活性化を達成することができる。

該触媒成分(a)は、マグネシウム化合物に担持されたチタン触媒成分であつてもよく、またマグネシウム化合物とチタン化合物を、例えばアルコ-

ル熱反応、含酸素マグネシウム化合物とチタン化合物の熱反応、電子供与体で処理されたマグネシウム化合物を予め有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物で処理し、あるいは処理せずに、チタン化合物と反応させる方法などを代表例として挙げることができる。

固体状の高活性チタン触媒成分(a)の製造に使用されるマグネシウム化合物としては、種々のものがある。例えば塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、弗化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化したマグネシウム、マグネシウムヒドロキシハライド、アルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、アリロキシマグネシウム、アリロキシマグネシウムハライド、アルキルマグネシウムハライド、あるいはこれらの混合物などを例示することができる。これらは如何なる製法で作られたものであつてもよい。マグネシウム化合物はまた他の金属や電子供与体などを含有してもよい。

固体状の高活性チタン触媒成分(a)の製造に使用

ルの如き可溶化剤の使用によつて炭化水素等に溶解せしめたものであつてもよい。触媒成分(a)中のチタンは、通常4価および/又は3価である。固体状の触媒成分(a)は、通常好ましくはチタン含有量が約0.2ないし約1.8重量%、一層好ましくは約0.3ないし約1.5重量%であり、又、ハロゲン/チタン(モル比)が好ましくは約4ないし約300、一層好ましくは約5ないし約200である。更に、その比表面積は好ましくは約10 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは約20ないし約100 $\text{m}^2/\text{g}$ 、一層好ましくは約40ないし約90 $\text{m}^2/\text{g}$ である。

このような固体状の高活性チタン触媒成分(a)に関しては広く知られており、基本的には、マグネシウム化合物とチタン化合物を反応させて比表面積の大きい反応物を得るか又は比表面積の大きいマグネシウム化合物にチタン化合物を反応させる方法が多用される。例えば、マグネシウム化合物とチタン化合物の共粉砕法、比表面積が充分に大きくされたマグネシウム化合物とチタン化合物の

されるチタン化合物としては、 $\text{Ti}(\text{OR})_4 \cdot n\text{X}_m$  (Rは炭化水素基、たとえば $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ のアリール基、Xはハロゲン、 $0 \leq n \leq 4$ )で示される4価のチタン化合物が例示できる。このようなチタン化合物の例としては $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{TiBr}_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ などを挙げることができる。更に、四ハロゲン化チタンを、アルミニウム、チタン、水素、有機アルミニウム化合物などの還元剤で還元して得られる各種三ハロゲン化チタン、例えば三塩化チタンを例示できる。これらチタン化合物は2種以上複数種併用して利用することができる。

このような固体状高活性チタン触媒成分(a)を得る代表的な方法は、例えば特公昭46-34092、特公昭46-34094、特公昭46-34098、特公昭47-41676、特公昭47-46269、特公昭50-32270、特公昭53-1796などに記載されており、本発明で利用できる。

また可溶性の高活性チタン触媒成分の1例は、特願昭53-151998号に示されている。

チタン触媒成分(a)と共に用いられる有機アルミニウム化合物は、ハロゲン/Al(原子比)が1ないし2、好ましくは1.05ないし1.4の範囲となるもので、これらは平均組成がこの範囲となれば2種以上の混合物でもよく、あるいはトリアルキルアルミニウムやトリハロゲン化アルミニウムなどを、併用の際の一成分として用いてもよい。このような有機アルミニウム化合物としては、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドのようなジアルキルアルミニウムハライド、エチルアルミニウムセスキクロリド、プロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド、オクチルアルミニウムセスキクロリドのようなアルキルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジクロリドのようなアルキルアルミニウムジクロリド、

ないし約0.8の範囲となるようにするのがよい。

共重合反応は水素の共存下に、100℃以上、好適には約120ないし約230℃の温度で生成するワックスが反応媒体に溶解する条件で行われる。そして好ましくは均一相を呈する条件下で共重合が行われる。反応媒体として炭化水素を用いるのが好ましく、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、灯油、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが利用できる。目的とするエチレン系共重合ワックスのエチレン含有量、熔融粘度あるいは重合温度、触媒供給量などによっても適宜に変更できるが、エチレンに対するプロピレンの供給比率(モル比)は約0.02ないし約0.30、同様に炭素数4ないし10の $\alpha$ -オレフィンの供給比率(モル比)は、約0.02ないし約0.30、また水素は重合器中のガス相の水素/エチレン(モル比)で約0.1ないし約1.0程度となるようにするのが好ましい。共重合反応は連続方式で行うのが有利である。共重合反応により得られたワックス中の触媒は、伊過や洗浄

あるいはこれらの混合物、あるいはこれらとトリアルキルアルミニウムおよび/又はトリハロゲン化アルミニウムとの混合物などを代表例としてあげることができる。このような有機アルミニウム化合物の代りにトリアルキルアルミニウムのようなものを用いても本発明のワックスは得られない。

さらに、本発明のエチレン共重合体ワックスは、上記(a)、(b)の触媒成分の他に、エーテルを共存させた触媒系によっても好適に得ることができる。

該エーテルとしては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジロープロピルエーテル、ジローブチルエーテル、エチルローブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオクチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソールのような炭素数2ないし20のエーテルが好適に使用される。エーテルの使用量は、エーテル/ハロゲン含有有機アルミニウム化合物(モル比)が約0.05ないし約1、とくに約0.1

などの公知の手段で除去することができる。

本発明の特性(A)-(D)を有するエチレン系共重合体ワックスを好ましくは酸価0.1ないし20、とくに好ましくは約0.3ないし約10となるように酸化して得た酸化ワックスもまた顔料分散剤として優れている。酸化ワックスの製造手段としては、例えば、熔融状態にある本発明のエチレン系共重合体ワックス又は水に分散させた該共重合体ワックスを約120ないし200℃、とくに約140ないし約170℃で酸素含有ガスと接触させることにより、好適に行うことができる。

【顔料用もしくは充てん剤用分散剤】

本発明のエチレン系共重合体ワックスおよび/もしくはその酸化物は、比較的低温度で熔融しやすいため、作業性、省エネルギー性に優れ、かつ顔料分散剤としても優れた性能を示す。分散剤としての利用に際しては、本発明のエチレン系共重合体ワックスおよび/もしくはその酸化物100重量部に対し、たとえば、顔料等を約20ないし約40重量部程度の割合で混合し、該ワックスお

よび／もしくはその酸化物の融点以上の温度で混練して冷却固化し、次いで適当な粒度、例えば約20ないし約200メッシュ程度に粉碎することによりカラーペースを作ることができる。次いで着色すべき高分子化合物で予め溶融希釈した後、あるいは直接必要な着色度になるような量を高分子化合物に添加して、成形加工を行えばよい。使用される顔料としては有機又は無機のものであつてもよく、その代表例としては最新顔料便覧(誠文堂新光社 昭和52年1月10日発行)216-221ページに記載されたものを取り上げることができる。本発明のワックス及びその酸化物は顔料と同様に、高分子化合物中に分散させる他の添加剤たとえば充填剤の分散にも同様に利用できる。これらの顔料乃至充填剤の一例としては、酸化チタン、酸化鉄、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、タルク、カーボンブラック、シリカ、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、カオリン、アスベスト、ガラス繊維、ハイドロタルサイト、酸化亜鉛などの無機材料、アゾ系、イソインドリノ

シながら室温下、エタノール5kgを1時間で滴下終了し、その後3時間攪拌を続けた。次に攪拌を止めて静置し、上澄のヘキサン層を除去した後、四塩化チタン20kgを仕込んでリンスラリ化し、110℃で2時間攪拌しながら反応させたあと、静置し、上澄を除去後、冷四塩化チタンで1度リンスし、四塩化チタンをヘキサンで置換した。こうして得られた固体触媒はその1gあたりチタンを42mg含有していた。

200ℓの攪拌機付の加圧連続装置に脱水ヘキサン100ℓ/hr、上記固体触媒2.8g/hr、エチルアルミニウムセスキクロライド40g/hr、を連続供給した。更に加えてエチレン、プロピレン、4-メチル-1-ペンテン及び水を連続供給し、140℃の重合温度で全圧32kg/cm<sup>2</sup>、ヘキサン平均滞留時間1時間で連続重合し、反応器より抽出した。ポリマー液からヘキサンを連続的にフラッシュさせて得られるワックス状物の分子量を、反応器内の水素／エチレンモル比で、密度を4-メチル-1-ペンテン／エチレン及びブ

ン系、アントロン系、フクロシアニン系、ジオキサジン系、ペリレン系、ペリノン系、キノフタロン系などの有機顔料などを例示できる。また着色すべき高分子化合物として種々のものを選び得るが、とくにポリオレフィン系樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテンなど、中でも中・低密度ポリエチレンに適用するのが好ましい。

本発明のエチレン系共重合体ワックス又はその酸化物は、それ自体あるいはさらに無水マレイン酸と反応させた後、増剤、ホットノルト樹脂、インキ、塗料などの用途にも使用することができる。

次に実施例により説明する。

なお実施例中の粘度平均分子量 $M_v$ は、無限粘度 $[\eta]$ から次式により算出した。

$$M_v = 2.51 \times 10^4 \times [\eta]^{1.033}$$

#### 実施例1

攪拌機付50ℓガラスライニング反応機に、窒素シール下、脱水ヘキサン10ℓ、無水塩化マグネシウム(平均粒径150μ)10kgを仕込み攪拌

ロピレン／エチレン供給比で調整することにより、粘度平均分子量5700、密度0.917、プロピレン含有量3.8モル%、4-メチル-1-ペンテン含有量2.0モル%、のエチレンプロピレン・4-メチル-1-ペンテン共重合ワックスを15kg/hrの割合で得た。このものの軟化点は119℃、<sup>13</sup>C-NMRから求められる平均メチレン連鎖長は38であつた。また赤外吸収スペクトルにより求めた二重結合の数は、1000炭素原子当り0.1個であつた。

上記ワックス(粒度約60メッシュ)50gと顔料(フクロシアニブルー)50gを配合し、3本ロール上で混練した。この時、第3ロールを離し、第1ロールと第2ロール間で110℃で混練し配合物が粉末状から、溶融流動状態となるまでの時間を測定し、これを作業性の指標とした(回転数100rpm、回転比1:2)。この時間が短いほど、少エネルギーで混練が可能となる。この配合物では上記時間は68秒であつた。続けて、第3ロールも使用して混練を行ない、顔料とワックスのコ

ンパウンドを得た。

このものの1gと高圧法ポリエチレン38gとを、ブラベンダープラストグラフで混練後、100μの厚みで24mm×34mmの大きさのプレス・シートを作成して原料の粗大粒子の大きさ(10μ以上のもの)とその数を測定し、原料の分散1(10μ以上のものが100個以上)、2(10μ以上のものが30個から100個)、3(10μ以上のものが5個から30個)、4(10μ以上のものが5個以下)の4段階に分け判定した。原料分散評点2以下は不良であり、実用上問題が多く数字の高い方が分散度が良い。このワツクスの分散度は3~4であつた。

#### 実施例2

実施例1において重合時のプロピレン/エチレン供給比を実施例1より増すことにより、粘度平均分子量6000、密度0.897、プロピレン含有量9.2モル%、4-ノチル-1-ペンテン含有量2.3モル%のエチレン-プロピレン・4-ノチル-1-ペンテン共重合ワツクスを得た。

実施例1において、水素/エチレンの供給比を増すことにより、粘度平均分子量2200、密度0.915、4-ノチル-1-ペンテン含有量4.0モル%、プロピレン含有量2.0モル%のエチレン・プロピレン・4-ノチル-1-ペンテン共重合ワツクスを得た。

このものの軟化点は113.5℃、平均ノチレン連鎖長は37、2重結合の数は1000炭素原子当り0.3個であつた。

また、ロール上での溶融時間は54秒であり、原料分散性能は評点3~4であつた。

#### 実施例5

実施例1において原料として、4-ノチル-1-ペンテンの代わりに1-オクテンを用いるほかは、実施例1と同様の方法で、原料供給比を調節することで粘度平均分子量5500、密度0.902、1-オクテン含有量5.8モル%、プロピレン含有量2.5モル%のエチレン・プロピレン・1-オクテン共重合ワツクスを得た。

このものの軟化点は120.5℃、平均ノチレン

このものの軟化点は111.5℃、平均ノチレン連鎖長は31、2重結合の数は、1000炭素原子当り0.1個であつた。また、ロール上での溶融時間は51秒であり、原料分散性能は、評点3~4であつた。

#### 実施例3

実施例1において、重合時のプロピレン/エチレン供給比を実施例1より減じ、4-ノチル-1-ペンテン/エチレン供給比を実施例1より増し、水素/エチレン供給比を減ずることにより、粘度平均分子量7500、密度0.901、プロピレン含有量2.0モル%、4-ノチル-1-ペンテン含有量7.1モル%のエチレン・プロピレン・4-ノチル-1-ペンテン共重合ワツクスを得た。このものの軟化点は119.5℃、平均ノチレン連鎖長は32、2重結合の数は1000炭素原子当り0.2個であつた。また、ロール上での溶融時間は75秒であり、原料分散性能は評点4であつた。

#### 実施例4

連鎖長は38、2重結合の数は1000炭素原子当り、0.2個であつた。

また、ロール上での溶融時間は79秒であり、原料分散性能は評点3~4であつた。

#### 比較例1

実施例1において、重合原料としてエチレン、プロピレン、4-ノチル-1-ペンテン及び水素を供給する代わりにエチレン、4-ノチル-1-ペンテン及び水素を供給するほかは実施例1と同様の方法を用い、原料供給比を調節することにより粘度平均分子量5800、密度0.913、4-ノチル-1-ペンテン含有量5.7モル%のエチレン・4-ノチル-1-ペンテン共重合ワツクスを得た。このものの軟化点は128℃、平均ノチレン連鎖長は43、1000炭素原子あたりの2重結合の数は、0.2個であつた。

また、ロール上での溶融時間は、106秒で分散性能は評点4であつた。

#### 比較例2

比較例1において、4-ノチル-1-ペンテン



／エチレン供給比を増すことにより、粘度平均分子  
量5700、密度0.890、4-メチル-1  
-ペンテン含有量14.2モル%のエチレン・4  
-メチル-1-ペンテン共重合ワックスを得た。  
このものの軟化点は121℃であつた。

またロール上での溶融時間は85秒で分散性能  
は評点4であつた。しかし、このワックスは、ベ  
タつきが強く粉末化した後、ブロッキングが容  
易に起つた。

特許出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 弁理士 小田島 平 吉



外1名